

COMPOSITION CONTAINING DIBENZOYLMETHANE DERIVATIVE AND TITANIUM OXIDE NANOPIGMENT AND ITS USE

Publication number: JP9002929 (A)

Publication date: 1997-01-07

Inventor(s): IZABERU ANSEN; BIKUTORIA BUAN RUUUEN +

Applicant(s): OREAL +

Classification:

- international: A61K8/19; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/06; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/29; A61K8/30; A61K8/35; A61K8/58; A61K8/89; A61K8/891; A61Q5/00; A61Q5/02; A61Q17/04; A61Q19/00; C08L83/04; C08L83/06; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/19; A61K8/30; A61K8/72; A61Q5/00; A61Q5/02; A61Q17/04; A61Q19/00; C08L83/00; (IPC1-7): A61K7/42; A61K7/00; A61K7/06; A61K7/48

- European: A61K8/11C; A61K8/04H; A61K8/29; A61K8/35; A61K8/58C; A61K8/891; A61Q17/04; Y01N2/00

Application number: JP19960154549 19960614

Priority number(s): FR19950007246 19950616

Also published as:

EP0748624 (A1)

EP0748624 (B1)

FR2735363 (A1)

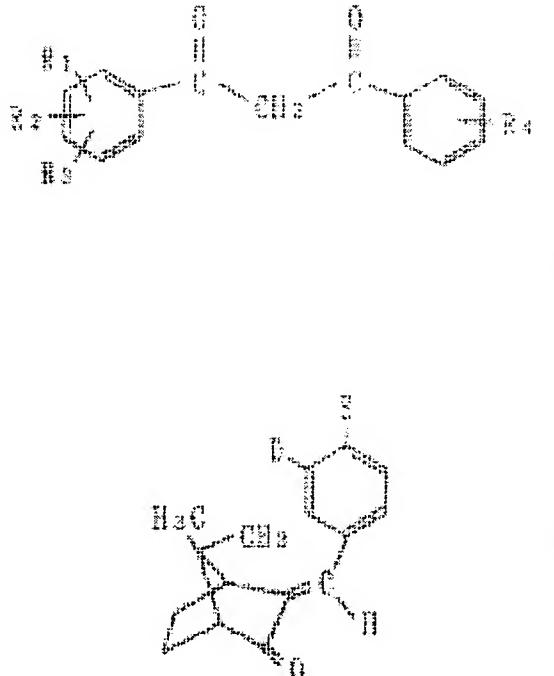
ES2117894 (T3)

DE69600220 (T2)

[more >>](#)

Abstract of JP 9002929 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for a cosmetic material capable of suppressing yellow discoloration phenomenon thereof for protecting the skin and/or hair from a light, especially from ultraviolet rays. **SOLUTION:** This composition containing a dibenzoylmethane derivative and a titanium oxide nanopigment contains 0.1-10wt.% dibenzoylmethane derivative of formula I (R1 to R4 are each H, a 1-8C alkyl or a 1-8C alkoxy) and 0.1-30wt.% titanium oxide pigment in a cosmetic medium. This pigment is coated and/or treated with a silicone. Also, preceding to the silicone treatment, the pigment is allowed to be coated with a coating agent other than the silicone such as an alumina, silica, etc. Further, a benzylidene camphor-type compound of formula II (D, E are each H, a 1-20C alkyl, etc.) is excluded from the compounds of formula I. As the compound of formula II, 4-methoxy-4'-tert-butyldibenzoylmethane is preferable. This cosmetic composition can be used as a light fast composition or a makeup product.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平9-2929

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl. ⁶ A 61 K 7/42 7/00	識別記号 7/06	府内整理番号 F I	A 61 K 7/42 7/00	技術表示箇所 C B N
			7/06	

審査請求 有 請求項の数42 O.L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-154549	(71)出願人 ロレアル L'OREAL フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(22)出願日 平成8年(1996)6月14日	(72)発明者 イザベル・アンセン フランス・75017・パリ・リュ・レジエン ドル・156
(31)優先権主張番号 95 07246	(72)発明者 ピクトリア・ヴァン・ルーウエン フランス・75020・パリ・リュ・サン・ブ レーズ・53
(32)優先日 1995年6月16日	(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)
(33)優先権主張国 フランス (F R)	

(54)【発明の名称】 ジベンゾイルメタン誘導体及び酸化チタンナノピグメントを含む組成物及びその使用

(57)【要約】

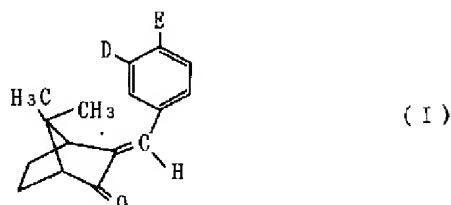
【課題】 ヒトの皮膚及び/又は髪の光保護のための化粧品組成物であって、優れた光保護効果を有するとともに、これを含む製品の化粧品特性を損なう黄変現象が抑制された化粧品組成物を提供する。

【解決手段】 化粧品として許容される媒体中に、少なくとも一のジベンゾイルメタン誘導体及び少なくとも一の酸化チタンピグメントを所定の割合で含む化粧品組成物を調製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 皮膚及び／又は髪の光保護のための、局所への使用のための化粧品組成物において、化粧品として許容される媒体中に少なくとも一のジベンゾイルメタン誘導体及び少なくとも一の酸化チタンピグメントを含むタイプであり、前記酸化チタンピグメントがシリコーンにより被覆及び／又は処理され、さらにこの組成物が下記化学式(I)で表されるベンジリデンショウノウタイプの化合物以外のジベンゾイルメタン誘導体を含むことを特徴とする化粧品組成物。

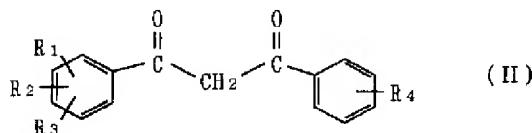
【化1】



上記式中、D及びEは水素、直鎖状または分枝状のC₁~C₂₀アルキル基及びOR基より別個に選択された基であり、前記OR基においてRは水素もしくは直鎖状または分枝状のC₁~C₂₀アルキル基である。

【請求項2】 ジベンゾイルメタン誘導体が下記の化学式(II)に相当するものから選択されることを特徴とする請求項1に記載の化粧品組成物。

【化2】



上記式中、R₁ R₂ R₃及びR₄は、同一でも異なってもよく、水素もしくは直鎖状または分枝状のC₁~C₈アルキル基もしくは直鎖状または分枝状のC₁~C₈アルコキシ基である。

【請求項3】 ジベンゾイルメタン誘導体が、2-メチルベンゾイルメタン、4-メチルジベンゾイルメタン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、4-tert-ブチルジベンゾイルメタン、2, 4-ジメチルジベンゾイルメタン、2, 5-ジメチルジベンゾイルメタン、4, 4'-ジイソプロピルジベンゾイルメタン、4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタン、2-メチル-5-イソプロピル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2-メチル-5-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2, 4-ジメチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2, 6-ジメチル-4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンからなる群より選択されることを特徴とする請求項2に記載の化粧品組成物。

【請求項4】 ジベンゾイルメタン誘導体が、4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタンであることを特徴とする請求項3に記載の化粧品組成物。

【請求項5】 ジベンゾイルメタン誘導体が、4-イソプロピルジベンゾイルメタンであることを特徴とする請求項3に記載の化粧品組成物。

【請求項6】 ピグメントが、シリコーンによる処理に先立ち、シリコーン以外の被覆剤により被覆されることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項7】 被覆剤が、アルミナ、シリカ、アルミニウム化合物、ケイ素化合物及び、これらの混合物より選択されることを特徴とする請求項6に記載の化粧品組成物。

【請求項8】 ピグメントの主な粒子の平均径が5~100nmであることを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項9】 前記の粒子の平均径が50nm未満であることを特徴とする請求項8に記載の化粧品組成物。

【請求項10】 シリコーンが、アルキルシラン、ポリジアルキルシロキサン及びポリアルキルヒドロシロキサンからなる群より選択されることを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項11】 シリコーンが、オクチルトリメチルシラン、ポリジメチルシロキサン及びポリメチルヒドロシロキサンからなる群より選択されることを特徴とする請求項10に記載の化粧品組成物。

【請求項12】 ピグメントが、オクチルトリメチルシランで処理した酸化チタンであることを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項13】 ピグメントが、アルミナで被覆し、ポリジメチルシロキサンで処理した酸化チタンであることを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項14】 ピグメントが、ポリジメチルシロキサンで処理した酸化チタンであることを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項15】 ピグメントが、ポリメチルヒドロシロキサンで処理したアナタース型／ルチル型酸化チタンであることを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項16】 ピグメントが、シリカ／アルミナで被覆し、シリコーンで処理した酸化チタンであることを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項17】 ジベンゾイルメタン誘導体が、組成物中に、組成物全重量に対して0.1~10重量%の割合を占めることを特徴とする請求項1から16のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項18】 ジベンゾイルメタン誘導体が、組成物中に、組成物全重量に対して0.3~5重量%の割合を占めることを特徴とする請求項17に記載の化粧品組成物。

【請求項19】 ピグメントが、組成物中に、組成物全重量に対して0.1～30重量%の割合を占めることを特徴とする請求項1から18のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項20】 ピグメントが、組成物中に、組成物全重量に対して0.5～20重量%の割合を占めることを特徴とする請求項19に記載の化粧品組成物。

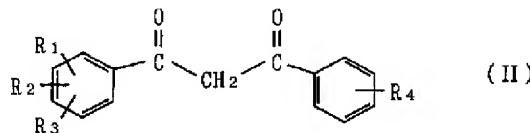
【請求項21】 紫外線、特に太陽光に対する皮膚及び／又は髪の保護のための化粧品組成物としての、もしくはこのような化粧品組成物の製造のための、請求項1から20のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【請求項22】 請求項1から20のいずれか一項に記載の組成物の効果的な量を、皮膚及び／又は髪に適用することからなる、紫外線、特に太陽光に対する皮膚及び／又は髪の保護のための美容処理方法。

【請求項23】 前記組成物の光保護力と黄変に対する耐性とを同時に向上させるための、ジベンゾイルメタン誘導体を含む耐光性組成物中での、シリコーンにより被覆及び／又は処理した、少なくとも一の酸化チタンピグメントの使用。

【請求項24】 ジベンゾイルメタン誘導体が、下記の化学式(II)に相当するものから選択されることを特徴とする請求項23に記載の使用。

【化3】



上記式中、R₁ R₂ R₃ 及びR₄は、同一でも異なってもよく、水素もしくは直鎖状または分枝状のC₁～C₈アルキル基もしくは直鎖状または分枝状のC₁～C₈アルコキシ基である。

【請求項25】 ジベンゾイルメタン誘導体が、2-メチルベンゾイルメタン、4-メチルジベンゾイルメタン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、4-tert-ブチルジベンゾイルメタン、2, 4-ジメチルジベンゾイルメタン、2, 5-ジメチルジベンゾイルメタン、4, 4'-ジイソプロピルジベンゾイルメタン、4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタン、2-メチル-5-イソプロピル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2-メチル-5-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2, 4-ジメチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2, 6-ジメチル-4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンからなる群より選択されることを特徴とする請求項24に記載の使用。

【請求項26】 ジベンゾイルメタン誘導体が、4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタンであることを特徴とする請求項25に記載の使用。

【請求項27】 ジベンゾイルメタン誘導体が、4-イ

ソプロピルジベンゾイルメタンであることを特徴とする請求項25に記載の使用。

【請求項28】 ピグメントが、シリコーンによる処理に先立ち、シリコーン以外の被覆剤により被覆されることを特徴とする請求項23から27のいずれか一項に記載の使用。

【請求項29】 被覆剤が、アルミナ、シリカ、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、及びこれらの混合物より選択されることを特徴とする請求項28に記載の使用。

【請求項30】 ピグメントの主な粒子の平均径が、5～100nmであることを特徴とする請求項23から29のいずれか一項に記載の使用。

【請求項31】 前記の粒子の平均径が、50nm未満であることを特徴とする請求項30に記載の使用。

【請求項32】 シリコーンが、アルキルシラン、ポリジアルキルシロキサン及びポリアルキルヒドロシロキサンからなる群より選択されることを特徴とする請求項23から31のいずれか一項に記載の使用。

【請求項33】 シリコーンが、オクチルトリメチルシラン、ポリジメチルシロキサン及びポリメチルヒドロシロキサンからなる群より選択されることを特徴とする請求項32に記載の使用。

【請求項34】 ピグメントが、オクチルトリメチルシランで処理した酸化チタンであることを特徴とする請求項23から33のいずれか一項に記載の使用。

【請求項35】 ピグメントが、アルミナで被覆し、ポリジメチルシロキサンで処理した酸化チタンであることを特徴とする請求項23から33のいずれか一項に記載の使用。

【請求項36】 ピグメントが、ポリジメチルシロキサンで処理した酸化チタンであることを特徴とする請求項23から33のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項37】 ピグメントが、ポリメチルヒドロシロキサンで処理したアナース型／ルチル型酸化チタンであることを特徴とする請求項23から33のいずれか一項に記載の使用。

【請求項38】 ピグメントが、シリカ／アルミナで被覆し、シリコーンで処理した酸化チタンであることを特徴とする請求項23から33のいずれか一項に記載の使用。

【請求項39】 ジベンゾイルメタン誘導体が、組成物中に、組成物全重量に対して0.1～10重量%の割合を占めることを特徴とする請求項23から38のいずれか一項に記載の使用。

【請求項40】 ジベンゾイルメタン誘導体が、組成物中に、組成物全重量に対して0.3～5重量%の割合を占めることを特徴とする請求項39に記載の使用。

【請求項41】 ピグメントが、組成物中に、組成物全重量に対して0.1～30重量%の割合を占めることを特徴とする請求項23から40のいずれか一項に記載の

使用。

【請求項42】 ピグメントが、組成物中に、最終組成物全重量に対して0.5～20重量%の割合を占めるこことを特徴とする請求項41に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に紫外線に対する皮膚及び／又は髪の光保護のための、局所への使用のための新規な化粧品組成物（これらの組成物は、以下にはより単純に耐光性組成物と呼称する）に関し、前記化粧品分野におけるこのような組成物の使用に関する。さらに詳しくは、化粧品として許容される媒体中に、ジベンゾイルメタン誘導体より選択される特定のスクリーン剤を、シラン及び／又はシリコーンにより処理した少なくとも一の無機酸化チタンナノピグメントと共に含む耐光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】波長280～400nmの光照射はヒトの皮膚を日焼けさせることが知られており、特にUV-B光線として知られる波長280～320nmの光線は、日焼けの自然な進行を妨げる恐れのある皮膚火傷及び紅斑を引き起こす。したがって、このUV-B光線は遮断しなければならない。

【0003】波長320～400nmのUV-A光線もまた、皮膚の日焼けを引き起こすものであるが、特に敏感肌もしくは太陽光に連続的にさらされた皮膚の場合には、皮膚を損なう恐れのあることが知られている。特にUV-A光線は、皮膚の弾力性の喪失及び皺の出現を引き起こし、皮膚の老化を早める。このような光線は、所定の個人において紅斑形成反応の開始を促進するかまたはこの反応を拡大し、さらには光毒性もしくは光アレルギー性反応の原因にさえなる。したがって、UV-A光線もまた遮断することが望ましい。

【0004】今日までに美容術の分野において、大もしくは小の選択性をもち、有害なUV-A光線を吸収することのできる数多くの有機サンスクリーンが提案されている。

【0005】こうした流れを受けて、現在のところUV-Aスクリーン剤の優れたものは、特に4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタン等のジベンゾイルメタン誘導体から成り、これは実際に、本質的な高い吸収特性を示すものである。これらのジベンゾイルメタン誘導体は、現在ではUV-A活性スクリーニング剤として自ずと知られた生成物であるが、特に仏国特許出願FR-A-2 326 405及び仏国特許出願FR-A-2

440 933及び欧洲特許出願EP-A-0 114 607に記載されており、最近ではさらに、4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタンが、Givaudan社より“PARSOL 1789”（商品名）として市販されている。

【0006】UV領域の太陽光線全体に渡る総体的な保護を得るためにには、これらのジベンゾイルメタン誘導体とUV-Bスクリーン剤とを配合することが可能である。

【0007】さらにまた、特に酸化チタン（TiO₂）ピグメント等の無機ピグメントの添加により、UVスクリーン剤を含むサンスクリーン組成物の光保護特性を向上させることができることも既知である。

【0008】従って、ジベンゾイルメタン誘導体とTiO₂（ナノ）ピグメントとの配合には、耐光性組成物の分野において、非常な興味が寄せられている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ジベンゾイルメタン誘導体と無機（ナノ）ピグメントとの配合、特に4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタン/TiO₂の配合には、不都合な点があった。事实上、このタイプの配合物を含む組成物については、製剤が、程度の差はあっても黄変するという明らかな色変化が観察され、これを含む製品の特質、すなわち品質に悪影響を与えるのみならず、消費者にとっての製品の魅力が失われていた。この現象が、特に4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタン等のジベンゾイルメタン誘導体の光保護力を減少させるという事実を別としても、この黄変は明らかに化粧品としての観点から望ましくないものであった。

【0010】さらにまた、この現象はTiO₂ナノピグメントの場合に特に著しいことが観察されている。

【0011】従来技術においても、この問題を解決するために提案されている溶液があり、例えば日本特許出願JP 61-215314には、この黄変現象を抑制させるために、エデト酸、メタリン酸、ポリリン酸及び／又はこれらの塩より選択される金属イオン封鎖剤の使用が推奨されている。しかしながら、このような溶液は完全に充分なものとはいえない。

【0012】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】上述の光保護の分野において行われた主要な研究に統いて、出願人はここに、シリコーン（シロキサンもしくはシラン誘導体）で処理した酸化チタン（ナノ）ピグメントを使用することにより、ジベンゾイルメタン誘導体/TiO₂ピグメントタイプのような従来の配合物を含む耐光性組成物において通常観察される黄変が、著しく減少することを発見した。

【0013】本発明の基礎を成すのは、この発見である。

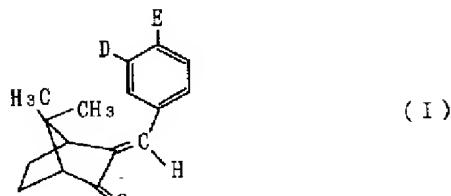
【0014】ここで、文献WO-A-94 04131により、厳密に定義された割合でジベンゾイルメタン誘導体をベンジリデンショウノウ誘導体に配合したものを含む、光安定化スクリーン組成物が既知であることに注目すべきである。この文献によれば、示された割合のベン

ジリデンショウノウによりジベンゾイルメタン誘導体を光に対して安定化することが可能であり、言い換れば、UV光線、特にUV-A光線の作用の下での劣化を抑制することが可能である。この同じ文献には、これらの光安定化組成物は、特に酸化チタンピグメント等のUV遮断無機ピグメントをさらに含んでもよく、これらピグメントは、特にシリコーン含有化合物等の化合物で被覆されてよいことが示されている。しかしながら、この文献には、シリコーンで処理した酸化チタンナノピグメントを用いることにより、本発明の目的の通り、黄変効果の抑制が可能であることは、記載も示唆もされていない。

【0015】従って、本発明の主題の一つとして、新規な化粧品組成物、特に耐光性組成物をここに提供する。これは、化粧品として許容される媒体中に少なくとも一のジベンゾイルメタン誘導体及び少なくとも一の酸化チタンピグメントを含むタイプの組成物であって、前記酸化チタンピグメントがシリコーンにより被覆及び/又は処理されたことを本質的な特徴とし、さらに、この組成物は、下記式(I)で表されるベンジリデンショウノウタイプの化合物を含まない。

【0016】

【化4】



【0017】上記式中、D及びEは水素、直鎖状または分枝状のC₁-C₂₀アルキル基及びOR基より別個に選択される基であり、前記OR基においてRは水素もしくは直鎖状または分枝状のC₁-C₂₀アルキル基である。

【0018】前記のように、本発明による組成物は、ジベンゾイルメタン誘導体とTiO₂ピグメントとの配合により通常引き起こされる黄変現象を極めて軽度にしか受けないという利点を有する。

【0019】本発明はまた、このような組成物の、紫外線、特に太陽光に対する皮膚及び/又は髪の保護のための化粧品組成物としての、もしくはこのような化粧品組成物の製造のための使用にも関する。

【0020】本発明のさらに別の主題は、特に太陽光等の紫外線に対する皮膚及び/又は髪の保護のための美容処理の方法であって、本質的に、皮膚及び/又は髪に効果的な量の本発明の組成物を適用することから成る方法である。

【0021】本発明のさらに別の主題は、ジベンゾイルメタン誘導体を含む耐光性組成物中の、シリコーンによる被覆及び/又は処理した、少なくとも一の酸化チタンピグメントの使用であって、前記組成物の光保護力と

黄変に対する耐性とを同時に向上させることを目的とする使用である。

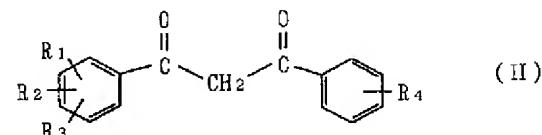
【0022】本発明の他の特性、態様及び利点は、以下の詳細な説明を読めば明らかになるであろう。

【0023】上述のように、本発明の状況において用いられるジベンゾイルメタン誘導体は、それ自体既知であり、特に上述の文献FR-A-2-326 405、FR-A-2-440 933及びEP-A-0-114 607に記載の生成物であって、これらの文献の教示は、これら生成物の実際の定義に言及し、その全体を参照のために本説明に取り込むものとする。

【0024】特に、本発明に用いることのできるジベンゾイルメタン誘導体は、下記の化学式(II)に相当するものから選択することができる。

【0025】

【化5】



【0026】上記式中、R₁ R₂ R₃及びR₄は、同一でも異なってもよく、水素もしくは直鎖状または分枝状のC₁-C₈アルキル基もしくは直鎖状または分枝状のC₁-C₈アルコキシ基である。

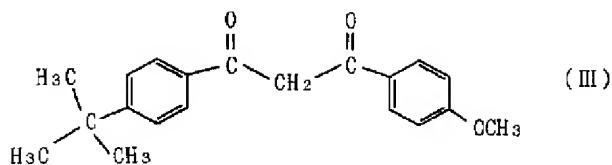
【0027】本発明によれば、一種又はそれ以上のジベンゾイルメタン誘導体を用いることも、もちろん可能である。

【0028】本発明に、特に関連するジベンゾイルメタン誘導体の中では、以下のものを挙げることができるが、これらに限定するものではない。2-メチルジベンゾイルメタン、4-メチルジベンゾイルメタン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、4-tert-ブチルジベンゾイルメタン、2, 4-ジメチルジベンゾイルメタン、4, 4'-ジイソプロピルジベンゾイルメタン、4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタン、2-メチル-5-イソプロピル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2-メチル-5-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2, 4-ジメチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2, 6-ジメチル-4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン。

【0029】前記のジベンゾイルメタン誘導体の中でも、本発明において特に好ましく使用されるものは4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタンであり、特にGivaudan社より市販の“PARSOL 1789”(商品名)があり、このスクリーン剤は下記の化学式(III)に相当するものである。

【0030】

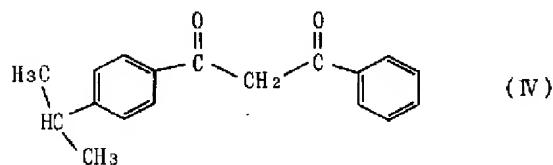
【化6】



【0031】本発明において好ましく使用される別のジベンゾイルメタン誘導体としては、4-イソプロピルジベンゾイルメタンであって、Merck社より市販のスクリーン剤である“EUSOLEX 8020”（商品名）があり、下記の化学式（IV）に相当するものである。

【0032】

【化7】



【0033】一種又はそれ以上のジベンゾイルメタン誘導体は、本発明の組成物中で、組成物全重量に対し、通常は0.1～10重量%、好ましくは0.3～5重量%を占めることができる。

【0034】本発明の組成物は、酸化チタンの無機ピグメントをさらに含む。またこのようなピグメントは、ナノピグメントも含む。

【0035】ナノピグメントという用語は、主な粒子の平均径が5～100nmから選択されるピグメントを表す。本発明の好ましい実施態様によれば、この径は50nm未満である。

【0036】前記酸化チタンは、ルチル型、アナタース型もしくはアモルファス型をとることができると、ルチル型及び/又はアナタース型であることが望ましい。

【0037】本発明の必須の特徴によれば、使用すべき（ナノ）ピグメントは、シリコーンで処理した酸化チタン（ナノ）ピグメントである。

【0038】既知のものとしては、シリコーンは、直鎖状もしくは環状の、分枝状のもしくは架橋した構造をもつ、有機シリコーンのオリゴマーもしくはポリマーであり、その分子量は様々であり、適切に機能化されたシランの重合及び/又は縮重合によって得られ、主としてケイ素原子が酸素原子を介して互いに結合している（シロキサン結合）素の単位が繰り返された配列から成るもので、その素の単位では任意に置換された炭化水素基が、炭素原子を経て直接前記シリコン原子に結合しているものであってもよい。最も一般的な炭化水素基には、特にメチル等のアルキル基、フッ化アルキル基、特にフェニル基等のアリール基、特にビニル基等のアルケニル基；直接もしくは炭化水素基を経てシロキサン鎖に結合するとのできる他のタイプの基には、特に、水素、特に塩

素、臭素もしくはフッ素等のハロゲン、チオール、アルコキシ基、及び、特にポリオキシエチレン及び/又はポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン（もしくはポリエーテル）基、ヒドロキシル基もしくはヒドロキシアルキル基、置換されたもしくは未置換のアミン類、アミド類、アシルオキシ基もしくはアシルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキルアミノ基もしくはアミノアルキル基、四級アンモニウム基、両性の基もしくはベタイン基、及びカルボキシラート、チオグリコラート、スルホスルシナート、チオスルファート、ホスファート及びスルファート等のアニオン基などがあるが、この一覧はむろん、いかなる限定をも意味するものではない（これらは、いわゆる有機変性シリコーンである）。

【0039】本発明に関しては、シリコーンという用語には、特にアルキルシラン等の、これらシリコーンの調製に必要なシランもまた含まれる。

【0040】本発明に適切な、ピグメントを被覆するために使用されるシリコーンは、アルキルシラン、ポリジアルキルシロキサン及びポリアルキルヒドリドシロキサンからなる群より選択されることが望ましい。該シリコーンが、オクチルトリメチルシラン、ポリジメチルシロキサン及びポリメチルヒドリドシロキサンからなる群より選択されることは、さらに好ましい。

【0041】シリコーンでの処理に先立ち、特にアルミナ、シリカ、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、もしくはこれらの混合物等の他の表面剤（被覆剤）でTiO₂ピグメントを処理することも、むろん可能である。

【0042】本発明において使用されるピグメントは、当業者にはよく知られ、例えば、Cosmetics & Toiletries, February 1990, Vol. 105, 53-64頁に記載のものの、化学、電気、機械化学及び/又は機械的な表面処理技術により調製することができる。市販の製品を使用することも可能である。

【0043】本発明の実施に特に適切な酸化チタンピグメントとしては、オクチルトリメチルシランで処理したTiO₂であって、その主な粒子の平均径が25～40nmである、例えばDegussa Silices社より市販の“T 805”（商品名）、ポリジメチルシロキサンで処理したアルミナ被覆TiO₂であって、その主な粒子の平均径が20nmである、例えばKemira社より市販の“UV-Titan M 262”（商品名）、ポリジメチルシロキサンで処理したTiO₂であって、その主な粒子の平均径が21nmである、例えばCardre社より市販の“70250 Cardre UF TiO₂ S13”（商品

名)、ポリメチルヒドリドシリコサンで処理したアナース型/ルチル型TiO₂であって、その主な粒子の平均径が25nmである、例えばColor Techniques社より市販の“Micro Titanium dioxide USP grade hydrophobic”(商品名)、シリコーンで処理したシリカ/アルミナ被覆TiO₂であって、その主な粒子の平均径が15nmである、例えばTayca社より市販の“MT-100 SA S”(商品名)等が好ましい。

【0044】本発明の組成物中で、(ナノ)ビグメントは、一般的に組成物全重量に対して0.1~30重量%、好ましくは0.5~20重量%を占めることができる。

【0045】本発明による耐光性化粧品組成物は、UV-A及び/又はUV-Bに対して活性であり(吸収体であり)、むろん前述のジベンゾイルメタンとは異なる、一もしくはそれ以上の親水性もしくは親油性のサンスクリーンをさらに含むことができる。これらの付加的なスクリーン剤は、特に、ケイ皮酸誘導体、サリチル酸誘導体、ショウノウ誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、 β 、 β -ジフェニルアクリル酸誘導体、p-アミノ安息香酸誘導体、及び国際特許出願WO-93/04665号に記載の高分子スクリーン剤及びシリコンスクリーン剤より選択することができる。有機スクリーン剤の他の例は、欧州特許出願EP-A 0487404号に与えられている。

【0046】本発明の組成物はまた、例えばジヒドロキシアセトン(DHA)等の、皮膚の日焼け剤及び/又は人工日焼け剤(自己日焼け剤)を含むこともできる。

【0047】本発明の組成物は、特に、脂肪、有機溶媒、イオン性もしくは非イオン性増粘剤、解乳化剤、抗酸化剤、乳化剤、安定剤、柔軟剤、シリコーン、 α -ヒドロキシ酸、抗発泡剤、モイスチャライザー、ビタミン、香料、保存料、界面活性剤、充填剤、高分子、推進薬、アルカリ性化剤又は酸性化剤、着色剤、あるいは他の、特にエマルションの形態の耐光性組成物の製造に通常用いられるあらゆる成分から選択される従来の化粧品補助剤をさらに含むことができる。

【0048】前記脂肪は、オイルもしくはワックスもしくはこれらの混合物からなるものであってよく、脂肪酸、脂肪アルコール及び脂肪酸エステルをさらに含むこともできる。前記オイルは、動物、植物、鉱物もしくは合成のオイルより選択することが可能であり、特に流動ワセリン、パラフィンオイル、揮発性もしくは不揮発性のシリコーンオイル、イソパラフィン、ポリ- α -オレフィン及び、フッ化オイル及び過フッ化オイルより選択することができる。同様に、前記ワックスは、既知の動物、化石、植物、鉱物もしくは合成のワックスより選択することができる。

【0049】ここに挙げることのできる有機溶媒には、

低級ポリオール及び低級アルコールが含まれる。

【0050】前記増粘剤は、特に架橋したポリアクリル酸、改質のもしくは未改質のグーガム及びセルロース、例えば、ヒドロキシプロピルグーガム、メチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースあるいはまたヒドロキシエチルセルロース等より選択することができる。

【0051】当業者であれば、特に黄変現象の抑制等の、本発明の配合物に本的に付随する有利な特性を、付加しようとする添加剤によって損なうことのないよう、もしくは本質的には損なうことのないように、任意の付加的化合物及び/又はその量を確実に選択するであろう。

【0052】本発明の組成物は、特に水中油型エマルションもしくは油中水型エマルションの調製のためのもの等の、当業者にはよく知られた技術によって調製することができる。

【0053】これらの組成物は、特に、クリーム、乳液、ゲルもしくはクリームゲル、パウダーもしくは固体スティック等の単純もしくは複合エマルション(O/W、W/O、O/W/OもしくはW/O/W)の形態で与えることができ、必要であれば、ムースもしくはスプレーの形態のエアロゾルとして実装してもよい。

【0054】本発明の化粧品組成物は、ヒトの皮膚もしくは髪を紫外線から保護するための組成物として、耐光性組成物としてもしくはメイクアップ製品として使用することができる。

【0055】本発明の組成物がUV光線に対するヒトの皮膚の保護のために、もしくは耐光性組成物として使用される場合、該組成物は、溶媒もしくは脂肪中の懸濁液もしくは分散液の形態、非イオン性の小胞分散液の形態、あるいはまた、エマルション、好ましくはクリームもしくは乳液のような水中油型エマルション、あるいは軟膏、ゲル、クリームゲル、固体スティック、エアロゾルムースもしくはスプレーの形態で与えることができる。

【0056】本発明の化粧品組成物を髪の保護のために用いる場合、該組成物は、シャンプー、ローション、ゲル、エマルション、非イオン性小胞分散液もしくはヘアースプレーの形態で与えることができ、例えば、シャンプーの前または後、染色もしくは脱色の前または後、パーマネントウェーブもしくはストレートバーマの施術中または前後に、髪のトリートメントもしくはスタイリングローションもしくはゲルとして、ブローによる乾燥もしくはセットのためのローションもしくはゲルとして適用されるリンス用組成物、あるいはパーマネントウェーブもしくはストレートバーマ、染色もしくは脱色のための組成物を構成することができる。

【0057】該組成物が、例えば皮膚トリートメントクリーム、ファンデーション、リップスティック、アイシ

ヤドウ、ブラッシャー、マスカラもしくはアイライナー等の睫毛、眉毛もしくは皮膚のためのメイクアップ製品として使用される場合、該組成物は、例えば水中油型エマルジョンもしくは油中水型エマルジョン、非イオン性分散液あるいはまた懸濁液等の、固形もしくはペースト状形態、無水もしくは含水の形態で与えることができる。

【0058】水中油型エマルジョンタイプの媒体を有するような本発明の耐光性製剤を示せば、水相（特に親水性スクリーン剤を含む）が一般に全製剤に対して50～95重量%、好ましくは70～90重量%を占め、油相（特に親油性スクリーン剤を含む）が全製剤に対して5～50重量%、好ましくは10～30重量%を占め、（共）乳化剤が全製剤に対して0.5～20重量%、好ましくは2～10重量%を占めるようなものである。

【0059】詳細な説明の冒頭で述べたとおり、本発明の別の主題は、皮膚もしくは髪の美容処理のための方法であって、これらをUV光線の影響に対して保護することを意図したものであって、前述のように皮膚もしくは髪に効果的な量の化粧品組成物を適用することからなる方法である。

【0060】本発明を詳説する具体例を与えるが、これらはいかなる限定をも意味するものではない。

【0061】

【実施例】

実施例1：4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタン/酸化チタンナノピグメント配合物において、シリコーンにより被覆した酸化チタンナノピグメントの使用によって得られる改善を示すために、比較試験を行った。

【0062】この目的で、10の分散液を調製し、これらは各々が同一の媒体（安息香酸アルキルC₁₂～C₁₅）中に4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタンを酸化チタンナノピグメントと配合したものであり、酸化チタンナノピグメントの性質が異なるものであって、分散液1、2及び3については、使用されるピグメントは従来の（被覆されていない）酸化チタンナノピグメントであり、分散液4及び5については使用されるピグメントはシリコーン以外の化合物により被覆された酸化チタンナノピグメントであり、分散液6、7、8、9及び

10については、使用されるピグメントは本発明によるシリコーンにより被覆された酸化チタンナノピグメントである。

【0063】分散液中に酸化チタンナノピグメントと配合した4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタンの存在により引き起こされる色の変化を測定するためには、これら分散液1から10のぞれぞれについて4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタンを含まないが、同一の媒体中に試験が望まれる分散液1から10のナノピグメントを含む標準分散液を調製した。

【0064】下記のように、様々な分散液を調製した。分散液1から10：市販の安息香酸アルキルC₁₂～C₁₅として、Finetex社より市販の“Finsolve TN”（商品名）16gと、4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタンとしてGivaudan社より市販の“Parsole 11789”（商品名）2gとから成る混合物18gを、予め80°Cにて均質化し、フラスコ中で酸化チタンナノピグメント2gに加えた。このフラスコを該分散液を均質化するために振とうした。

【0065】標準分散液：これらは安息香酸アルキルC₁₂～C₁₅の18g（“Parsole 11789”を含まない）を用いて分散液1から10と同様の操作を行い調製した。

【0066】分散液1から10は、その後24時間光を遮断して貯蔵した。Minolta CM-1000比色計を用いて比色分析を行った。再均質化した分散液それぞれのサンプルを分析した。各サンプルについて、L*、a*及びb*（Lは輝度を表し、aは赤-緑軸（-a=緑、+a=赤）を表し、bは黄-青軸（-b=青、+b=黄）を表す）の値を測定し、試験した分散液1から10と標準分散液との間の変化△L*、△a*及び△b*から、下記の等式を用いて色変化△E*を算出した。

【0067】

【化8】

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

【0068】△E*が小であるほど色変化が小さくなる。分散液1から10の組成物及び得られた結果を下記の表1に示した。

【0069】

【表1】

分散液	ナノピグメント	ΔE^*
1 比較例	アナタース型 TiO_2 、30nm、 "Transparent PW"(商品名)、Les colorants Wackherr 社製	19
2 比較例	TiO_2 、35nm、 "MT 500 B"(商品名)、Tayca 社製	12
3 比較例	ルチル型 TiO_2 、70nm、 "MT-Trial Product No. 482"(商品名)、Tayca 社製	10
4 比較例	アルミナ／シリカで被覆したルチル型 TiO_2 、15nm、 "MT 100 SA"(商品名)、Tayca 社製	12
5 比較例	水酸化アルミナ／ステアリン酸で被覆したルチル型 TiO_2 、15nm、 "MT 100 T"(商品名)、Tayca 社製	9
6 実施例	オクチルトリメチルシランで処理した TiO_2 、25～40nm、 "T 805"(商品名)、Degussa 社製	6
7 実施例	アルミナで被覆し、ポリジメチルシロキサンで処理した TiO_2 、20nm、 "UV Titan M 262"(商品名)、Kemira 社製	4
8 実施例	ポリジメチルシロキサンで処理した TiO_2 、21nm、 "70250 Cardre UF TiO_2 S13"(商品名)、Cardre 社製	4
9 実施例	ポリメチルヒドロシロキサンで処理したルチル／アナタース型 TiO_2 、25nm、 "Micro Titanium dioxide USP grade hydrophobic"(商品名)、Color Techniques 社製	3
10 実施例	シリカ／アルミナで被覆し、シリコーンで処理した TiO_2 、15nm、 "MT 100 SAS"(商品名)、Tayca 社製	3

【0070】これらの結果は、シリコーンを用いて酸化チタンナノピグメントに被覆することは、4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタンと酸化チタンナノピグメントとの配合により、このナノピグメントが既に他の化合物によって被覆されている（分散液7及び10の場合のように）、被覆されていない（分散液6、8及び9）に関わらず、何も被覆されていない酸化チタンナノピグメント（分散液1、2及び3）もしくは被覆にシリコーンを含まない酸化チタンナノピグメント（分散液4及び5）と比べて、特に黄変をはじめとする色変化を著しく減少させることを明らかに示している。

【0071】実施例2：下記の組成により、本発明の抗耐光性製剤の具体例がO/Wエマルションの形態で与えられる。量については、組成物全重量に対する重量%で表した。

【0072】

A相：

- ・4-メトキシ-4'-tert-ブチルジベンゾイルメタンとして、Givaudan社より市販の "Parso 11789" (商品名) 3%
- ・安息香酸アルキル C_{12} - C_{15} として、Finetex社より市販の "Finsolve TN" (商品名) 2%
- ・セチルアルコールとして、Henkel社より市販の "Lanette 16 NF" (商品名) 1.5%
- ・ジメチコーンとして、Dow Corning社より市販の "DC 200 Fluid" (商品名) 0.5%
- ・オクトクリレンとして、BASF社より市販の "Uvinul N 539" (商品名) 10%
- ・ステアリン酸PEG100とステアリン酸グリセリルとの混合物として、ICI社より市販の "Arlace 165" (商品名) 1.5%
- ・アルキルシランで処理した TiO_2 として、Degussa Silices社より市販の "T 805" (商品名) 5%

【0073】

B相：

- ・グリセリン 7%
- ・カーボマーとして、Goodrich社より市販の "Carbopo 980" (商品名) 0.2%
- ・EDTA二ナトリウムとして、BASF社より市販の "Edata BD" (商品名) 0.1%
- ・水 全体を100%とする量

【0074】

C相:

- ・シクロメチコーンとして、Dow Corning社より市販の
“D C 2 4 5 F l u i d” (商品名) 10%
- ・保存料 適量
- ・中性化剤 pH = 7 とする量

【0075】操作:前述のエマルションは、下記のように調製した。A相を80°Cに加熱し、全ての成分を溶解させた。B相もまた、予めカーボマーを分散させた後に80°Cに加熱した。A相を65°C程度の高温でB相に加

えた。該混合物を10分間攪拌して乳化させた。ここにC相を攪拌しながら加え、その後カーボマーを中性化した。最後に、完全に冷却されるまで(20~25°Cまで)攪拌し、エマルションを得た。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/48		A 6 1 K	7/48